

Docket No. 220362US0

#3 PPD
2-18-02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru ONODERA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD FOR PRODUCING METAL LAMINATE

11002 U.S. PTO
10/090747
03/06/02

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

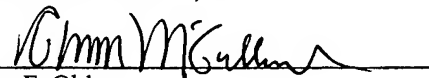
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-63382	March 7, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J11002 U.S. PRO
10/090747
03/06/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月 7日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-063382

[ST.10/C]:

[JP2001-063382]

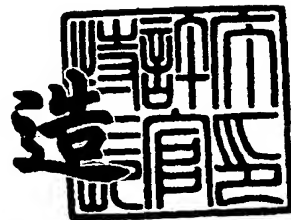
出 願 人
Applicant(s):

株式会社クラレ

2002年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116619

【書類名】 特許願

【整理番号】 5232

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 55/28

【発明の名称】 回路基板用金属張積層板の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 小野寺 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 砂本 辰也

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

 【識別番号】 100087941

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉本 修司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012793

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9115269

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 回路基板用金属張積層板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルムを表面に凹凸を有する熱処理ロール上で熱処理した後、少なくともその片面に金属シートを接合させることを特徴とする回路基板用金属張積層板の製造方法。

【請求項 2】 表面に凹凸を有する熱処理ロールで熱処理された光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルムの 200℃における熱寸法変化率が 0.1%以下である請求項 1 に記載の回路基板用金属張積層板の製造方法。

【請求項 3】 光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルムの少なくとも片面に金属シートを連続的に熱圧着により接合させる請求項 1 または 2 に記載の回路基板用金属張積層板の製造方法。

【請求項 4】 熱処理ロールの表面に設ける凹凸の高さが 1 μ m から 15 μ m である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の回路基板用金属張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと称することがある）からなるフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称することがある）を使用した回路基板用金属張積層板の製造方法に関する。本発明で得られる金属張積層板は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに由来した優れた低吸湿性、耐熱性、耐薬品性および電気的性質を有するだけでなく、優れた熱寸法安定性も有しており、回路基板の材料や熱寸法安定性を必要とする基材として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】

移動体通信をはじめ、携帯用電子機器の小型・軽量化の要求が強くなり、高密度実装に対する期待が一段と強まっている。これに伴い配線基板の多層化、配線ピッチの狭幅化、ビアホールの微細化、ＩＣパッケージの小型多ピン化が進められており、またコンデンサや抵抗の受動素子についても小型化と表面実装化が合わせて進められている。特に、これらの部品を直接にプリント配線基板などの表面または内部に形成する技術は、高密度実装を達成することができるだけでなく、信頼性の向上にも寄与する。これらのことから、配線基板の寸法精度、すなわち配線ピッチの精度も要求レベルが高度になり、さらに寸法の熱的安定性も要求されている。

【 0 0 0 3 】

また、優れた低吸湿性、耐熱性、耐薬品性および電気的性質を有する熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、プリント配線基板などの信頼性を向上させる電気絶縁材料として、急速にその商品化が進められている。

【 0 0 0 4 】

従来、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いてプリント配線基板のような回路基板に使用される金属張積層板を製造する場合、真空熱プレス装置を使用して、その２枚の熱平盤の間に所定の大きさに裁断された熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔を重ねて置き、真空状態で加熱圧着している（バッチ式真空熱プレス積層法）。このとき、圧着前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの分子の配向を力学強度の縦横比でほぼ１の値とすれば、寸法安定性の良好な金属張積層板が得られる。しかしながら、真空熱プレス積層法は枚葉式の製造方法であるため、材料を重ねて置く時間、１回のプレス時間、プレス後の材料取り出し時間などが長くなり、金属張積層板１枚当たりの生産速度が遅くなって、コストが高つく。また、生産速度を高めるために、同時に多数枚を製造できるように設備を改善すると、設備が大型化して設備費が高くなり好ましくない。したがって、この問題を解決して、低コストで金属張積層板を提供できる連続的な製造方法の開発が求められている。

【 0 0 0 5 】

そこで、金属張積層板の連続製造を行うために、長尺な熱可塑性液晶ポリマー

フィルムと金属箔を重ね合せた状態で加圧加熱ロールの間を通過させて熱圧着し、そのときの熱圧着温度を熱可塑性液晶ポリマーの融点より 80℃低い温度から融点よりも 5℃低い温度までの範囲とする方法が提案されている（特開平 5-42603 号公報）。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

上記の従来の方法では、金属シートとの接着力を改善するための条件、機械的強度の改善については考慮されているが、寸法安定性については考慮されていない。かかる方法では、加圧加熱ロール間で熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔を熱圧着させるときの温度条件については考慮されているが、熱圧着前の前記フィルムが有する残留歪みについては考慮されていないために、等方性で寸法安定性に優れた平坦な金属張積層板を連続的に安定して得ることは難しい。上記の残留歪みが存在すると、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱圧着時に、その熱膨張係数や熱歪みが金属箔と異なるために形態不良となり、得られた金属張積層板の寸法安定性と平坦性が不良となるからである。

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、寸法安定性と平坦性に優れた回路基板用金属張積層板を安定して連続的に得ることができる製法について研究を行ったところ、次のことを見出した。

熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱寸法安定性を改善した後に、この改善されたフィルムと金属箔や金属板に代表される金属シートとを加圧ロール間で圧着して積層すると、寸法安定性および平坦性に優れた回路基板用金属張積層板が得られる。

【 0 0 0 8 】

熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、自由に伸縮できる状態で加熱すると、分子が配向している方向には収縮し、配向していない方向には伸びる性質があり、さらに分子に働く力により配向方向が容易に変化する性質がある。特に、冷却過程においては、不定形に配向している分子が、配向している分子の動きに引きずられて、より密に配向しようとするため、配向方向と直角方向に収縮する性質があ

る。

【0009】

また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、溶融製膜時に等方延伸を施して、力学物性を等方にしたとしても、残留歪みが残る、かかる残留歪みは分子の配向状態とかならずしも一致したものではない。残留歪みを解消する方法として、フィルムを熱処理する方法が考えられたが、通常の連続熱処理設備に代表されるフロー式を採用する場合は、フィルムに張力がかかるので、残留歪みが解消されないばかりか、前記張力によりフィルムにさらに熱歪みが発生する。そこで、フィルムを表面に凹凸を有する熱処理ロールを用いて熱処理すれば、フィルムにかかる引き取りによる張力が前記凹凸の摩擦力によって緩和され、収縮や伸びの起こらない無緊張状態での熱処理が可能となって、フィルムの残留歪みを効果的に解消できる。そして、この無緊張状態での熱処理に連続して、残留歪みが解消されたフィルムと金属シートを圧着すれば、前記フィルムにはもはや収縮や伸びは起こらず、寸法安定性が良好で平坦性に優れた金属張積層板が安定して連続的に得られることを知った。

【0010】

本発明者らは、以上のような知見に基づき、表面に凹凸がある熱処理ロールを用いて、寸法安定性および平坦性に優れた回路基板用の金属張積層板を安定して連続的に得ることができる製造方法を提供するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる回路基板用金属張積層板の製造方法は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを表面に凹凸を有する熱処理ロール上で熱処理した後、少なくともその片面に金属シートを接合させることを特徴とする。

【0012】

本発明の方法によれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムが有している残留歪みを効果的に解消できて、寸法安定性および平坦性に優れた回路基板用の金属張積層板が安定して連続的に得られる。

【0013】

熱可塑性液晶ポリマーフィルムの200℃における熱寸法変化率は、寸法安定性に優れた積層板を得る上で0.1%以下であることが好ましい。また、本発明の方法においては、前記フィルムの少なくとも片面に金属シートを連続的に熱圧着により接合させることが好ましい。さらに、熱処理ロールの表面に設ける凹凸の高さは、前記フィルムの無緊張状態による熱処理を可能にしてフィルムの残留歪みを効果的に解消する上で、1～15 μ mであるのが好ましい。このようにすれば、寸法安定性および平坦性により優れた回路基板用の金属張積層板が安定して連続的に得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態を図面にしたがって説明する。

図1は、本発明にかかる回路基板用両面金属張積層板の製造方法に用いる装置の一実施形態として連続熱ロールプレス装置を示している。この装置は、上下の第1および第2巻出ロール1、2から巻き出される長尺な2枚の金属シート3、3の間に、第3巻出ロール4から巻き出される長尺な熱可塑性液晶ポリマーフィルム5を挟んだ状態で、上下一対の加圧加熱ロール6、7間に供給して圧着することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルム5の両面に金属シート3が接合一体化された両面金属張の積層板10を連続的に形成する。そして、この積層板10を巻取ロール8に引き取る。

【0015】

また、前記加圧加熱ロール6、7と第3巻出ロール4の間には、表面に多数の凹凸91が形成された例えばエンボスロールなどの熱処理ロール9を配置し、この熱処理ロール9により熱可塑性液晶ポリマーフィルム5'を無緊張状態で熱処理して、このフィルム5'の残留歪みを解消させる。つまり、熱処理ロール9で熱可塑性液晶ポリマーフィルム5'を熱処理するとき、このフィルム5'は、熱処理ロール9に形成された凹凸91の摩擦力により巻取ロール8で引き取られるときの張力が緩和され、収縮や伸びの起こらない無緊張状態で熱処理されて、前記フィルム5'の残留歪みが効果的に解消される。そして、この無緊張状態による熱処理に連続して、前記加圧加熱ロール6、7により金属シート3を熱可塑性

液晶ポリマーフィルム 5 に圧着すれば、このフィルム 5 は既に残留歪みが解消されており収縮や伸びが起こらず、寸法安定性が良好で平坦性に優れた金属張積層板 10 が安定して連続的に得られる。

【0016】

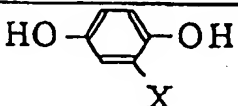
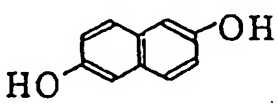
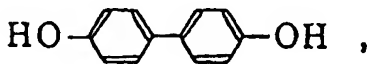
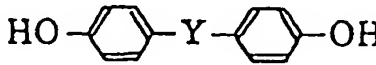
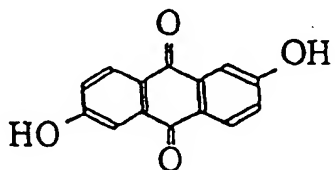
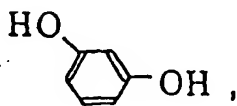
本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーは特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する (1) から (4) に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。ただし、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを得るためには、各々の原料化合物の組み合わせには適当な範囲があることは言うまでもない。

【0017】

(1) 芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物 (代表例は表 1 参照)

【0018】

【表 1】

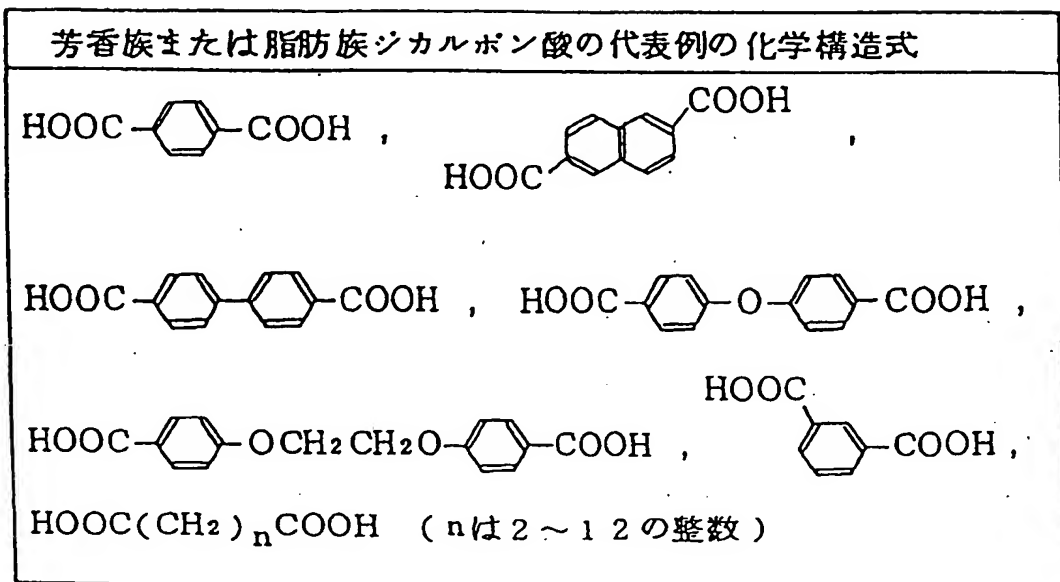
芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物の代表例の化学構造式	
	(X は水素原子またはハロゲン原子、低級アルキル基、フェニル基などの基)
	,  ,
	(Y は -O-, -CH ₂ -, -S- などの基),
	,  ,
HO(CH ₂) _n OH	(n は 2 ~ 12 の整数)

【0019】

(2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸 (代表例は表 2 参照)

【0020】

【表 2】

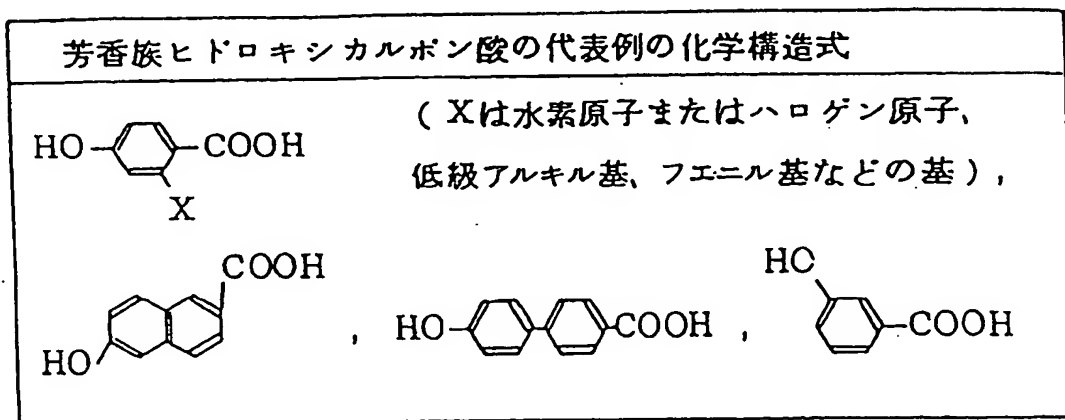


【0021】

(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表例は表 3 参照)

【0022】

【表 3】



【0023】

(4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸（代表例は表4 参照）

【0024】

【表4】

芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン または芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式		
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

【0025】

これらの原料化合物から得られる熱可塑性液晶ポリマーの代表例として表5に示す構造単位を有する共重合体（a）～（e）を挙げることができる。

【0026】

【表5】

熱可塑性液晶ポリマーの代表例	
(a)	$\text{[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O-}]}$ 共重合体
(b)	$\text{[-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-]}\left[\text{-O-}\langle\bigcirc\bigcirc\rangle\text{-CO-}\right]$ 共重合体
(c)	$\text{[-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-]}\left[\text{-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-}\right]$ $\text{[-O-}\langle\bigcirc\bigcirc\rangle\text{-O-}]}$ 共重合体
(d)	$\left[\text{-O-}\langle\bigcirc\bigcirc\rangle\text{-CO-}\right]\text{[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH-]}$ 共重合体
(e)	$\text{[-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-OC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CO-[-O-}\langle\bigcirc\bigcirc\rangle\text{-O-[-O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-X-}\langle\bigcirc\rangle\text{-O-}]}$ (Xは-O-, -CH ₂ -, -S-などの基)

【0027】

また、本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーとしては、フィルムに所望の耐熱性および加工性を与える目的においては、約200～約400℃の範囲内、特に約250～約350℃の範囲内に融点を有するものが好ましいが、フィルム製造の点からは、比較的低い融点を有するものが好ましい。したがって、より高い耐熱性や融点が必要な場合には、一旦得られたフィルムを加熱処理することによって、所望の耐熱性や融点にまで高める。加熱処理の条件の一例を説明すれば、一旦得られたフィルムの融点が283℃の場合でも、260℃で5時間加熱す

れば、融点は320℃になる。

【0028】

本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱可塑性液晶ポリマーを押出成形して得られる。このとき任意の押出成形法が採用されるが、周知のTダイ製膜延伸法、ラミネート体延伸法、インフレーション法などが工業的に有利である。特にラミネート体延伸法やインフレーション法では、フィルムの機械軸方向（以下、MD方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、TD方向と略す）にも応力が加えられるため、MD方向とTD方向における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムを得ることができる。

【0029】

本発明において使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みのものを使用することができ、2mm以下の板状またはシート状のものも使用できる。ただし、熱可塑性液晶ポリマーフィルムをプリント配線基板として使用する場合には、そのフィルムの膜厚は、20～150 μ mの範囲内にあることが好ましく、20～50 μ mの範囲内にあることがより好ましい。フィルムの厚さが薄過ぎる場合には、フィルムの剛性や強度が小さくなるため、得られるプリント配線基板に電子部品を実装する際に加圧により変形して、配線の位置精度が悪化して不良の原因となる。また、パーソナルコンピューターなどのメイン回路基板の電気絶縁材料としては、上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと他の電気絶縁性材料、例えばガラス布基材との複合体を用いることもできる。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が配合されていてもよい。

【0030】

さらに、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は、このフィルム上に形成された導電体（金属シート）の熱膨張係数と実質的に同一にすることが好ましい。熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱処理することにより熱可塑性液晶ポリマーフィルム上に形成する導電体の熱膨張係数と実質的に同一にできる。

【0031】

上記の熱処理は、熱可塑性液晶ポリマーフィルム上に導電体を形成する前また

は後に行ってもよい。また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムは導電体を形成する段階で加熱されると、その熱膨張係数が変化する場合があるので、この点を事前に考慮したプロセスを設計する必要がある。さらに、熱処理の手段としては特に制限はなく、熱風循環炉、熱ロール、セラミックヒーター、熱プレスなどを利用することができる。

【 0 0 3 2 】

また、熱処理の温度としては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が、このフィルム上に設ける導電体の熱膨張係数よりも大きい場合には、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点よりも 140°C 低い温度から融点までの温度範囲を選択することが好ましい。この温度範囲では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を最大で $18 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ 小さくすることができる。この熱膨張係数は処理時間によっても調整することができる。

【 0 0 3 3 】

一方、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が、このフィルム上に設ける導電体の熱膨張係数よりも小さい場合には、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点から融点よりも 20°C 高い温度までの温度範囲を選択することが好ましい。この温度範囲では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を最大で $30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ 大きくすることができる。熱膨張係数は処理時間によっても調整することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 に金属シート 3 を熱圧着する前に、前述したように表面に凹凸 9 1 が形成された熱処理ロール 9 で熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5' を熱処理することにより、このフィルム 5' が有している残留歪みを解消させる。熱処理ロール 9 の凹凸 9 1 の高さは、 $1 \mu\text{m}$ から $15 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、摩擦力の維持およびフィルム表面への凹凸の転写を低減する上で $3 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。凹凸 9 1 の高さが $1 \mu\text{m}$ 未満である場合には、熱処理ロール 9 の引き取り張力に対する摩擦力が弱くなるために、残留歪みが緩和されない傾向にあり、一方、前記凹凸が $15 \mu\text{m}$ を超える場合には、フィルム 5' に凹凸 9 1 の転写が発生し、後の金属シート 3

の接合工程時に空気などを噛み込み易くなる傾向にあり、いずれの場合も好ましくない。また、熱処理ロール 9 の温度は、熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5' の熱変形温度よりも 3 0℃低い温度から熱変形温度までの範囲内であることが好ましい。この範囲から外れる温度下では残留歪みの緩和効果が乏しい。熱処理ロール 9 による熱処理時間は、1 秒から 1 0 秒であるのが好ましく、2 秒から 8 秒であるのがロール周囲の温度変化やフィルム 5' の厚さ変化に依存しない時間としてより好ましい。また、熱処理ロール 9 で処理された後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 の 2 0 0℃における熱寸法変化率は、得られる積層板 1 0 の寸法安定性を高める上で 0. 1 %以下であるのが好ましい。0. 1 %より大きい場合には、積層板 1 0 の寸法安定性が不良となる場合がある。

【 0 0 3 5 】

そして、本発明においては、長尺な熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 の両面に長尺な金属シート 3 を重ね、これらを上下一対の加圧加熱ロール 6、7 間に供給して熱圧着することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 の両面に金属シート 3 が接合一体化された両面金属張の積層板 1 0 を連続的に形成する。このように両面金属張の積層板 1 0 を得る場合には、各加圧加熱ロール 6、7 としていずれも加熱金属ロールが用いられる。また、本発明では、片面金属張の積層板を得ることもできるが、この場合には、各加圧加熱ロール 6、7 として、耐熱ゴムロールと加熱金属ロールの組合せで用いられる。このとき、耐熱ゴムロールと加熱金属ロールは、フィルム側に耐熱ゴムロールを、金属シート側に加熱金属ロールを配置することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

片面金属張の積層板を製造するときに用いる耐熱ゴムロールは、好ましくは J I S K 6 3 0 1 に基づく A 型のスプリング式硬さ試験機によるロール面の硬さが 8 0 度以上、より好ましくは 8 0 ~ 9 5 度のものが使用される。8 0 度以上のゴムは、シリコン系ゴム、フッ素系ゴムなどの合成ゴムまたは天然ゴム中に加硫剤、アルカリ性物質などの加硫促進剤を添加することによって得られる。このとき、硬さが 8 0 度未満では、圧着時の圧力不足を招いて、積層板の接着強度が不足する傾向にある。一方、硬さが 9 5 度を越えると、加熱金属ロールと耐熱

ゴムロール間で局部的圧力がかって積層板の外観不良を起こすことがある。

【 0 0 3 7 】

また、熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 と金属シート 3 を加圧加熱ロール 6、7 間で熱圧着するとき、その一方にゴムコーティング層を有するロールを用いて、コーティング層や他方の加圧加熱ロールに付加される力により、コーティング層を変形させて面状に加圧するようにしてもよい。このとき、フィルム 5 と金属シート 3 に加える圧力は、面圧換算において $20 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。面圧が $20 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ 以上である場合には、斑の発生を抑制して十分な接着力を付与することができる。

【 0 0 3 8 】

加えられる圧力は、加圧部位で実質的に変形が生じないロール同士の組み合わせである場合には、線圧換算で $5 \text{ Kg} / \text{cm}$ 以上が十分な接着力を付与する上で好ましい。また、加圧力の上限は特に限定されるものではないが、フィルムの加圧時の流れや金属シートからはみ出しが無い状態で、積層板 10 の接着力が十分となる線圧換算で $400 \text{ Kg} / \text{cm}$ を越えないか、または上記面圧換算で $200 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ を越えないことが望ましい。加圧加熱ロールの温度が低い場合には、上記圧力を越えてもフィルムの流れや金属シートのはみ出しがなくなるのはいうまでもない。

【 0 0 3 9 】

なお、前記加圧加熱ロールの線圧とは、加熱ロールに付与した力（圧着荷重）を加圧ロールの有効幅で除した値である。また、前記面圧とは、圧着時に加熱ロールの変形により形成される加圧面の面積で圧着荷重を除した値である。

【 0 0 4 0 】

本発明においては、良好な外観、積層板の高い接着力、高い寸法安定性などを発現させる目的において、フィルムおよび金属シートを熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点より 50°C 低い温度から融点より 5°C 低い温度までの範囲内の温度で熱圧着することが好ましい。この熱圧着前に、金属箔を予熱し、加圧加熱ロールへの急激な熱膨張を緩和させる方法を用いる場合には、ロール接触時の歪みがなく、巻出部の張力を増加させても外観に変化がなくなる。予熱温度は金属シー

トの材質や熱膨張係数、厚さにより異なる設定が必要であり、例えば、厚さ 18 μm の電気分解法により製造された幅 400 mm の銅箔の場合には、150～200℃付近が好ましい。予熱時の雰囲気は使用する金属箔の材質により選択すればよく、空気中の酸素により酸化されやすい材質の場合には窒素などの不活性雰囲気が好ましい。

【0041】

本発明においては、加圧加熱ロールの回転速度を、その外周の線速度に換算して 30 m/分以下とすることが好ましい。金属箔の予熱時に熱伝達を容易にするためには、20 m/分以下とすることがより好ましい。回転速度の下限は特に限定されないが、回転速度が低すぎると生産効率の低下を招くので、工業的には 0.1 m/分より低くしないことが望ましい。

【0042】

本発明に使用される金属箔としては、特に制限はないが、電氣的接続に使用されているような金属が好適であり、銅のほか金、銀、ニッケル、アルミニウムなどを挙げることができる。銅箔としては、圧延法、電気分解法などによって製造されるいずれのものでも用いることができるが、表面粗さの大きい電気分解法によって製造されるものが、熱可塑性液晶ポリマーフィルムとの接着強度が高いので好ましい。金属箔には、通常銅箔に対して施される酸洗浄などの表面処理が、本発明の作用効果が損なわれない限り、施されていてもよい。金属箔の厚さは、7～200 μm であるのが好ましく、7～75 μm であるのがより好ましい。

【0043】

さらに本発明では、金属箔ではなく、厚みが 0.2～2.0 mm の金属板を使用することもできる。特に、本発明の積層板を電子部品の放熱板として使用する場合は、折れ曲げ加工性の点から、金属板の厚みは 0.2～1.0 mm であるのが好ましい。このような板厚の金属板は、一般に圧延法により製造され、その表面粗さは 1 μm 以下で平滑であるので、化学的または物理的に表面粗さを 2～4 μm にして用いることが好ましい。このようにすれば、金属板と熱可塑性液晶ポリマーフィルムとの接着強度が高くなる。また、表面粗さに特に制限はないが、金属板の板厚の 50% 以上の表面粗さのものは金属板の強度が脆くなるので避け

ることが好ましい。また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの厚さの50%以上の表面粗さのものは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの強度が脆くなるので避けることが好ましい。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点、熱変形温度、膜厚、力学特性（引張強度または弾性率）、外観、積層板の接着強度、寸法安定性、加熱によるフィルムの寸法変化率の評価は以下の方法により行った。

【0045】

（1）融点

示差走査熱量計を用いて、フィルムの熱挙動を観察して得た。つまり、供試フィルムを20℃/分の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を50℃/分の速度で50℃まで急冷し、再び20℃/分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、フィルムの融点として記録した。

【0046】

（2）熱変形温度

熱機械分析装置（TMA）を用いて、フィルムの両端に1gの引張荷重をかけ、室温から5℃/分の速度で200℃まで昇温した時の急激な伸びの変化を熱変形温度として測定した。

【0047】

（3）膜厚

膜厚は、デジタル厚み計（株式会社ミットヨ製）を用い、得られたフィルムをTD方向に1cm間隔で測定し、中心部および端部から任意に選んだ10点の平均値を膜厚とした。

【0048】

（4）力学物性（引張強度または弾性率）

得られたフィルムをTD方向に10等分する位置から試料を切り出し、引張試

試験機を用いて、ASTM D 882の方法に準じて（または、JIS C 2318に準じて）測定し、平均値を引張強度または弾性率とした。

【0049】

（5）外観

目視により観察した。長さ200m以上において、しわ、スジ、変形が観察されないものを○（最良）とし、長さ1m当たり1個未満のしわ、スジ、変形が観察されたものを△（良好）、長さ1m当たり1個以上のしわ、スジ、変形、未着部分が観察されたものを×（不良）として評価した。

【0050】

（6）積層板の接着強度

積層板から1.0cm幅の剥離試験片を作成し、そのフィルム層を両面接着テープで平板に固定し、JIS C 5016に準じて、180°法により、金属シートを50mm/分の速度で剥離したときの強度を測定した。

【0051】

（7）積層板の寸法安定性

寸法安定性は、JIS C 6471に準じて測定した。

【0052】

（8）フィルムの熱寸法変化率

熱寸法変化率は、IPC-TM-650.2.2.4に準じて、長さ方向3点と幅方向3点の合計9点について、熱風循環式乾燥機を加熱処理に使用し、230℃で30分間静置し、取り出した後の寸法と処理前の寸法との変化率（％）を測定し、平均値を加熱による寸法変化率とした。

【0053】

参考例1

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物で、融点が280℃の熱可塑性液晶ポリマーを吐出量20Kg/時で溶融押出し、横延伸倍率4.00倍、縦延伸倍率2.50倍の条件でインフレーション製膜した。この結果、平均膜厚が50μm、膜厚分布±7%、力学強度の縦と横の比が1.05の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。200℃における熱寸法変化率は

MD方向が+0.1%、TD方向が-0.5%であった。熱変形温度は200℃であった。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをAとする。

【0054】

参考例2

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物で、融点が280℃の熱可塑性液晶ポリマーを吐出量20Kg/時で溶融押出し、横延伸倍率2.00倍、縦延伸倍率5.00倍の条件でインフレーション製膜した。この結果、平均膜厚が50μm、膜厚分布±7%、力学強度の縦と横の比が3.5の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。200℃における熱寸法変化率はMD方向が+0.8%、TD方向が-2.0%であった。熱変形温度は200℃であった。この熱可塑性液晶ポリマーフィルムをBとする。

【0055】

実施例1

参考例1で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムAと、金属箔として厚さ18μmの電解銅箔を用いた。そして、図1に示す連続熱ロールプレス装置において、熱処理ロール9として表面に高さ15μmの凹凸91を多数有するエンボスロールを取り付けた。このエンボスロール9の温度を200℃、加圧加熱ロール6、7の温度を260℃として、これにより加熱した状態で圧力10Kg/cm²で熱圧着し、2m/分の速度で引き取りながら、金属箔/熱可塑性液晶ポリマーフィルム/金属箔の構成の両面金属張積層板10を作製した。このとき熱可塑性液晶ポリマーフィルム5には、3Kg/40cm幅の張力をかけた。これにより得られた熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム5の熱寸法変化率と、得られた積層板10の接着強度と寸法安定性および外観についての評価結果を表6に示す。

【0056】

実施例2

参考例2で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムBと、金属箔として厚さ18μmの電解銅箔を用いた。そして、図1に示す連続熱ロールプレス装置において、表面に高さ15μmの凹凸91を多数有するエンボスロール9を取り付けた

。このエンボスロール 9 の温度を 2 0 0℃、加圧加熱ロール 6、7 の温度を 2 6 0℃として、これにより加熱した状態で圧力 1 0 K g / c m² で熱圧着し、2 m / 分の速度で引き取りながら、金属箔／熱可塑性液晶ポリマーフィルム／金属箔の構成の両面金属張積層板 1 0 を作製した。このとき熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 には、3 K g / 4 0 c m 幅の張力をかけた。これにより得られた熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 の熱寸法変化率と、得られた積層板 1 0 の接着強度と寸法安定性および外観についての評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 . 5 7 】

実施例 3

参考例 1 で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルム A と、金属箔として厚さ 1 8 μ m の電解銅箔を用いた。そして、図 1 に示す連続熱ロールプレス装置において、表面に高さ 2 μ m の凹凸 9 1 を多数有するエンボスロール 9 を取り付けた。このエンボスロール 9 の温度を 2 0 0℃、加圧加熱ロール 6、7 の温度を 2 6 0℃とし、これにより加熱した状態で圧力 1 0 K g / c m² で圧着して、2 m / 分の速度で引き取りながら、金属箔／熱可塑性液晶ポリマーフィルム／金属箔の構成の両面金属張積層板 1 0 を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 には、3 K g / 4 0 c m 幅の張力をかけた。これにより得られた熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 の熱寸法変化率と、得られた積層板 1 0 の接着強度と寸法安定性および外観についての評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例 1

参考例 1 で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルム A と、金属箔として厚さ 1 8 μ m の電解銅箔を用いた。そして、図 1 の連続熱ロールプレス装置に前記凹凸が形成されていない表面平滑な熱処理ロールを取り付けた。この熱処理ロールの温度を 2 0 0℃、加圧加熱ロール 6、7 の温度を 2 6 0℃とし、これにより加熱した状態で圧力 1 0 K g / c m² で圧着して、2 m / 分の速度で引き取りながら、金属箔／熱可塑性液晶ポリマーフィルム／金属箔の構成の両面金属張積層板を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 には、3 K g / 4 0 c m 幅の張力をかけた。これにより得られた熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム

5の熱寸法変化率と、得られた積層板10の接着強度と寸法安定性および外観についての評価結果を表6に示す。

【0059】

比較例2

参考例2で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムBと、金属箔として厚さ18 μ mの電解銅箔を用いた。そして、図1の連続熱ロールプレス装置に前記凹凸が形成されていない表面平滑な熱処理ロールを取り付けた。この熱処理ロールの温度を200℃、加圧加熱ロール6、7の温度を260℃とし、これにより加熱した状態で圧力10Kg/cm²で圧着して、2m/分の速度で引き取りながら、金属箔/熱可塑性液晶ポリマーフィルム/金属箔の構成の両面金属張積層板を製作した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルム5には、3Kg/40cm幅の張力をかけた。これにより得られた熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム5の熱寸法変化率と、得られた積層板10の接着強度と寸法安定性および外観についての評価結果を表6に示す。

【0060】

【表6】

	熱処理後のフィルムの熱寸法変化率 (%)	接着強度 (Kg/cm)	積層体の寸法安定性 (%)		外観
			MD方向	TD方向	
実施例1	0.05	1.2 \pm 0.1	-0.01	+0.01	○
実施例2	0.07	1.3 \pm 0.1	+0.05	-0.02	○
実施例3	0.04	1.5 \pm 0.1	-0.02	+0.01	△
比較例1	1.2	1.2 \pm 0.5	+0.10	-0.05	×
比較例2	-2.0	0.7 \pm 0.7	+0.25	-0.20	×

【0061】

上記の表6から明らかなように、比較例1で得られた金属張積層板は、接着強度の点では十分と言えるが、熱処理後のフィルムの熱寸法変化率が悪く、しかも積層体としたときの寸法安定性と外観が悪い。また、比較例2で得られた金属張積層板は、熱処理後のフィルムの熱寸法変化率が悪く、しかも積層体としたとき

の寸法安定性と外観が悪くなるだけではなく、接着強度も低下する。これらの比較例に対し、本発明による実施例 1 ～ 3 で得られた金属張積層板は、熱処理後のフィルムの熱寸法変化率が良好で、しかも積層体としたときの接着強度と寸法安定性および外観が共に良好となる。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムが有している残留歪みを効果的に解消して、寸法安定性および平坦性に優れた回路基板用の金属張積層板を安定して連続的に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

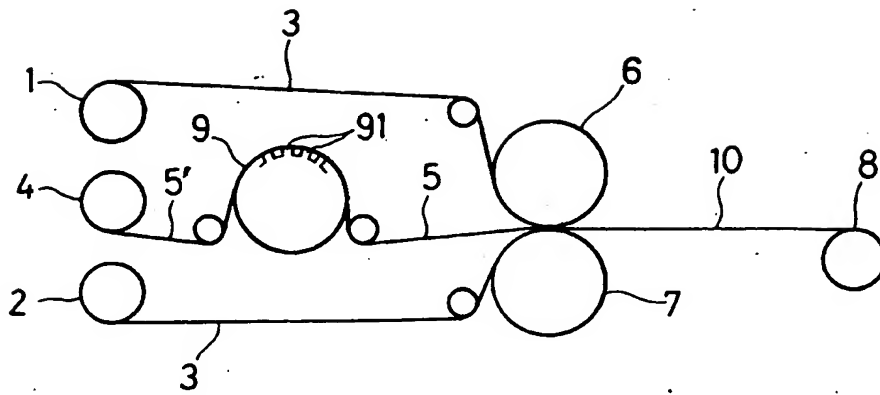
本発明にかかる回路基板用両面金属張積層板の製造方法に用いる装置の一実施形態を示す概略図である。

【符号の説明】

3 … 金属シート、 5、 5' … フィルム（熱可塑性液晶ポリマーフィルム）、 9 … 熱処理ロール、 9 1 … 凹凸、 1 0 … 回路基板用金属張積層板。

【書類名】 図面

【図1】



3 : 金属シート

5,5' : フィルム (熱可塑性液晶ポリマーフィルム)

9 : 熱処理ロール

91 : 凹凸

10 : 金属張積層板

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5 が有している残留歪みを効果的に解消して、寸法安定性および平坦性に優れた回路基板用の金属張積層板 1 0 を安定して連続的に得ることができる製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性液晶ポリマーフィルム 5' を表面に凹凸 9 1 を有する熱処理ロール 9 上で熱処理した後、少なくともその片面に金属シート 3 を接合させることを特徴とする回路基板用金属張積層板の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ